(η) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2003147135

Publication date:

2003-05-21

Inventor:

MORI RYOJI; KIZU KOICHI; KUROIWA YOSHINORI

Applicant:

MITSUI CHEMICALS INC

Classification:

- international: C08L23/10; C08F4/645; C08F4/6592; C08K3/00;

C08L23/08; C08L23/00; C08F4/00; C08K3/00; (IPC1-7):

C08L23/10; C08F4/645; C08K3/00; C08L23/08

- european:

Application number: JP20010342856 20011108 Priority number(s): JP20010342856 20011108

Report a data error here

Abstract of JP2003147135

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polypropylene resin composition which excels in rigidity, impact resistance and the balance of resistance to whitening and heat resistance. SOLUTION: The polypropylene resin composition comprises (A) 30-99.8 wt.% isotactic polypropylene, (B) 0.1-40 wt.% syndiotactic polypropylene containing a constituting unit to be derived from propylene of >90 mol%, and (C) 0.1-30 wt.% syndiotactic propylene-&alpha -olefin copolymer having a substantially syndiotactic structure and containing 90-55 mol% unit of propylene and 10-45 mol% unit of a 2-20C &alpha -olefin other than propylene at a weight ratio (B/C) of the above syndiotactic polypropylene (B) to the syndiotactic propylene-&alpha -olefin copolymer (C) of 10/90 to 90/10.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

the dry that is the second

in a state of a state of a

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-147135 (P2003-147135A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷ C 0 8 L 23/10 C 0 8 F 4/645 C 0 8 K 3/00 C 0 8 L 23/08	識別記号	FI					
		審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 14 頁)					
(21)出願番号	特願2001-342856(P2001-342856)	(71)出願人 000005887 三井化学株式会社					
(22) 出願日	平成13年11月8日(2001.11.8)	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 (72)発明者 森 亮 二 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内					
		(72)発明者 木 津 功 一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内					
		(74)代理人 100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)					
		最終頁に続く					

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】ポリプロピレン樹脂組成物は、(A)アイソタクティックポリプロピレン 30~99.8重量%と、(B)プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超えて含有するシンジオタクティックポリプロピレン 0.1~40重量%と、(C)実質的にシンジオタクティック構造である、プロピレン単位を90~55モル%の量で含有し、プロピレンを除く炭素原子数2~20の α -オレフィン単位を10~45モル%の量含むシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 0.1~30重量%と、からなり、上記シンジオタクティックプロピレン(B)と上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)との重量比(B/C)が10/90~90/10である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)アイソタクティックポリプロピレン30~99.8重量%と、(B)プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超えて含有するシンジオタクティックポリプロピレン 0.1~40重量%と、

(C) プロピレンから導かれる構成単位を $90\sim55$ モル%の量で含有し、プロピレンを除く炭素原子数 $2\sim20$ の α ーオレフィンから導かれる構成単位を $10\sim45$ モル%の量で含むシンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体 $0.1\sim30$ 重量%とからなり、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と上記シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)との重量比(B/C)が $10/90\sim90/10$ の範囲にあることを特徴とするポリプロピレン 樹脂組成物。

【請求項2】上記シンジオタクティックポリプロピレン (B) が、 C-NMRで測定されるシンジオタクティックペンタッド分率 (rrrr)が0.5以上であり、メルトフローインデックス (MFI)が0.1~50g/10分の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の20ポリプロピレン樹脂組成物。 *

$$Cp^{1} \xrightarrow{Z \longrightarrow Cp^{2}} Cp^{2}$$

$$X^{2} \longrightarrow (1)$$

(式 (1)、(2)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属であり、Cp 1 およびCp 2 は互いに同一でも異なっていてもよく、遷移金属Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X 1 およびX 2 は互いに同一でも異なっていてもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、YはN、O、PまたはSを含有する基であり、ZはC、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基またはOである。)。

【請求項5】さらに(D)結晶化度が40%以下のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を、組成物全体に対して $1\sim40$ 重量%の量で含有することを特徴とする請求項 $1\sim4$ のいずれか1項に記載のポリプロピレン 40 樹脂組成物。

【請求項6】さらに(E)無機充填剤を、組成物全体に対して $1\sim30$ 重量%の量で含有することを特徴とする請求項 $1\sim5$ のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリ

*【請求項3】上記シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)が、135 $\mathbb C$ のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 10 d 1/g$ の範囲にあり、GPC により求めた分子量分布(Mw/M n、Mw: 重量平均分子量、<math>Mn: 数平均分子量)が4以下であり、ガラス転移温度(Tg)が-10 $\mathbb C$ 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】上記(B)シンジオタクティックポリプロ 10 ピレンおよび(C)シンジオタクティックプロピレン・αーオレフィン共重合体が、(a)下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、(b)(b-1)上記メタロセン(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物、

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系の存在下に得られたものであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のポリプロピレン樹脂組成物;

プロピレン樹脂組成物に関する。

[0002]

【発明の技術的背景】ポリプロピレンは軽量で、耐熱性、機械的強度に優れているところから各種分野に広く使用されている。ポリプロピレン樹脂組成物は、自動車内外装部品用途にも多く使用されているが、この用途に使用するためには耐衝撃性が要求される。また、ポリプロピレンに耐衝撃性を付与する目的で、ポリプロピレンにエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などのエラストマーを改質剤として配合する手法がよく知られている。

【0003】しかしながら、ポリプロピレンにエラストマーを配合すると、樹脂の耐白化性、耐傷付き性が低下してしまうため、エラストマーの配合量には制限があった。

【0004】耐白化性を改良するために、例えばポリプロピレンに配合するエラストマーとして特定の特性を有するエラストマーを使用する提案が数多くなされている。例えば、特開平8-302086号公報、特開平10-45971号公報および特開2001-72815号公報では、ポリプロピレンにプロピレン・αーオレフィン共重合体などのエラストマーを添加することが提案されている。しかし、この組成物は耐熱性が低く、耐衝50 撃性も充分でなく使用可能な用途も限られている。ま

た、特開平6-299041号公報および特開平7-1 18490号公報では、ポリプロピレンにエラストマー と高密度ポリエチレンとを配合することが提案されてい るが、この方法でもポリプロピレン樹脂組成物の白化防 止には充分ではない。

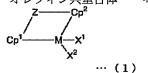
【0005】このような状況のもと、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れたポリプロピレン樹脂組成物が求められていた。

[0006]

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う 問題点を解決しようとするものであって、剛性および耐 衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れ たポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的とし ている。

[0007]

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、(A)アイソタクティックポリプロピレン 30~99.8重量%と、(B)プロピレンから導かれる構成単位を90モル%を超えて含有するシンジオタクティックポリプロピレン 0.1~40重量%と、(C)プロ 20ピレンから導かれる構成単位を90~55モル%の量で含有し、プロピレンを除く炭素原子数2~20の α -オレフィンから導かれる構成単位を10~45モル%の量含むシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 0.1~30重量%と、からなり、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 *



【0012】(式(1)、、(2)中、MはTi、Zr、 Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属であり、 Cp^1 および Cp^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、遷移金属Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、YはN、O、PまたはSを含有する40基であり、ZはC、B、S 、G e 、S i もしくはS i を含有する基またはOである。)。

【0013】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、さらに結晶化度が40重量%以下のエチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体 (D) を、組成物全体に対して $1\sim40$ 重量%の範囲で含有していることが好ましい。

【0014】また本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、さらに無機充填剤(E)を、組成物全体に対して $1\sim30$ 重量%の範囲で含有していることが好ましい。

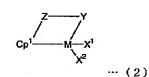
* (C) との重量比 (B/C) が10/90~90/10 であることを特徴としている。

【0008】上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、 13 C-NMRで測定されるシンジオタクティックペンタッド分率(rrr)が0.5以上であり、メルトフローインデックス(MFI)が0.1~50g/10分の範囲にあることが好ましい。

【0009】上記シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)は、135 $^{\circ}$ $^{\circ}$ のデカリン中で測定した極限粘度 [η] が $0.01\sim10$ d 1/g の範囲にあり、GPC により求めた分子量分布(Mw/M n、<math>Mw: 重量平均分子量、Mn: 数平均分子量)が 4 以下であり、ガラス転移温度(Tg)が-10 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 以下であることが好ましい。

【0010】上記シンジオタクティックポリプロピレン (B) およびシンジオタクティックプロピレン・ α — オレフィン共重合体 (C) は、(a) 下記一般式 (1) または (2) で表されるメタロセン化合物と、(b) (b-1) 上記メタロセン (a) 中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3) 有機アルミニウムなくとも1種の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系の存在下に得られたものであることが好ましい;

[0011] 【化2】



[0015]

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物について具体的に説明する。

【0016】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、

(A) アイソタクティックポリプロピレンと、(B) シンジオタクティックポリプロピレンと、(C) シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体とからなり、必要に応じて、さらに(D) エチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体および/または(E) 無機充填剤を含んでいる。

【0017】まず、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物を形成する各成分について説明する。

【0018】 (A) アイソタクティックポリプロピレン本発明で用いられるアイソタクティックポリプロピレン(A)は、NMR法により測定したアイソタクティックペンタッド分率が0.9以上、好ましくは0.95以上のポリプロピレンである。

【0019】アイソタクティックペンタッド分率(mm

mm)は、「SC-NMRを使用して測定される分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック連鎖の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。具体的には、「SC-NMRスペクトルで観測されるメチル炭素領域の全吸収ピーク中に占めるmmmmピークの分率として算出される値である。

【0020】なお、このアイソタクティックペンタッド 分率 (mmmm) は、以下のようにして測定される。

【0021】mmmm分率は、¹³ C-NMRスペクトル 10 における Pmmm (プロピレン単位が 5 単位連続してアイソタクティック結合した部位における第 3 単位目のメチル基に由来する吸収強度) および P₁ (プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度) の吸収強度から下記式により求められる。

【0022】 mmmm分率=Pmmm/Pp。NMR 測定は、例えば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0 m1に加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5 m1を加え、内径120 mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子製GX-500型NMR測定装置を用い、120 $\mathbb C$ でいるこのででいることする。

【0023】アイソタクティックポリプロピレン(A)としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンとプロピレン以外の炭素原子数が2~20の α ーオレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2~20の α ーオレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ペキセン、4-30メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ボゼン、1-ボデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数が4~10の α -オレフィンが好ましい。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に40モル%以下、好ましくは20モル%以下の割合で含んでいてもよい。

【0024】アイソタクティックポリプロピレン(A)は、ASTM D 1238に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~500g/10分の範囲にあることが望ましい。【0025】このようなアイソタクティックポリプロピレン(A)は、例えば(a)マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分、(b)有機アルミニウム化合物、および(c)電子供与体からなるチーグラー触媒系を用いて重

合することにより製造することができる。

【0026】アイソタクティックポリプロピレン(A)としては、チーグラー触媒で製造されたポリプロピレン共重合体のうちでは、耐白化性と耐衝撃性のバランスが優れるプロピレン・エチレンランダム共重合体およびプロピレン・エチレンブロック共重合体が好ましい。

【0027】(B)シンジオタクティックポリプロピレン

本発明で用いられるシンジオタクティックポリプロピレン(B)は、プロピレンの単独重合体またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィン類との共重合体であり、実質的にシンジオタックティック構造を有するポリプロピレンである。

【0028】プロピレン以外のオレフィン類としては、エチレン;炭素原子数4以上の α -オレフィン、例えば 1-ブテン、1-ペンテン、1-ペナセン、1-ペプテン、4-メチルー1-ペンテン、ビニルシクロペキサン、1-ペキサデセン、ノルボルネン等;ジエン類例えば、ペキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられる。プロピレン以外のオレフィン類は、少量例えば、10重量%未満、好ましくは5重量%以下、特に3重量%以下の量で共重合されていてもよい。これらのオレフィン類が上記の量で共重合されると、物性に優れた組成物が得られる傾向がある。

【0029】ここで実質的にシンジオタックティック構造であるとは、プロピレンの単独重合体にあっては、シンジオタックティックペンタッド分率(rrrr、ペンタッドシンジオタクティシテー)が0.5以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.80以上であるものであり、シンジオタックティックペンタッド分率が0.5以上のものは耐熱性、成形性に優れ、結晶性のポリプロピレンとしての特性が良好で好ましい。

【0030】また、プロピレンと他のオレフィン類との共重合体にあっては、実質的にシンジオタックティック構造であるとは、1,2,4-トリクロロベンゼン溶液で測定した C-NMRで約20.2ppmに観測されるピーク強度がプロピレン単位の全メチル基に帰属されるピーク強度の0.3以上、好ましくは0.5以上であるものであり、シンジオタックティックペンタッド分率が0.3以上のものは、物性に優れるので好ましい。

【0031】シンジオタクティックポリプロピレン (B) のシンジオタクティックペンタッド分率 (rrr) が上記範囲にあると、透明性、耐傷付性、耐衝撃性が良好となるため好ましい。

【0032】なお、このシンジオタクティックペンタッド分率(rrrr)は、以下のようにして測定される。 【0033】rrrr分率は、¹³ C−NMRスペクトル におけるPrrrr(プロピレン単位が5単位連続してシン ジオタクティック結合した部位における第3単位目のメ チル基に由来する吸収強度)およびP。(プロピレン単位の全メチル基に由来する吸収強度)の吸収強度から下記式により求められる。

【0035】また、シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、メルトフローインデックス(MFI、19 10 0℃、2.16kg荷重)が、0.001~1000g/10分の範囲にあることが望ましい。MFIがこのような範囲にあると、良好な流動性を示し、このシンジオタクティックポリプロピレン(B)を他の成分と配合し易く、また得られた組成物から機械的強度に優れた成形品が得られる傾向がある。

【0036】シンジオタクティックポリプロピレン

(B) は、密度が $0.86\sim0.91$ g/c m^3 、好ましくは $0.865\sim0.90$ g/c m^3 の範囲にあることが望ましい。このような密度のものを用いると、成形加工性が良好となり、充分な柔軟性を有する成形品が得られる傾向がある。

【0037】このようなシンジオタクティックポリプロピレン(B)の合成方法については後述する。

【0038】 <u>(C) シンジオタクティックプロピレン・</u> α ーオレフィン共重合体

本発明で用いられるシンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)は、実質的にシンジオタクティック構造であり、プロピレンから導かれる構成単 30 位を90~55モル%、好ましくは85~60モル%、特に好ましくは80~65モル%の量で、プロピレン以外の炭素原子数2~20の α ーオレフィンから導かれる構成単位を10~45モル%、好ましくは15~40モル%の量、特に好ましくは20~35モル%の量で含有している。

【0039】このような量でプロピレン単位および α – オレフィン単位を含有するシンジオタクティックプロピレン・ α – オレフィン共重合体(C)は、シンジオタクティックポリプロピレン(B)との相溶性が良好となり、得られるポリプロピレン樹脂組成物は、充分な透明性、柔軟性、耐熱性、耐傷付性を発揮する傾向がある。

【0040】ここで実質的にシンジオタックティック構造であるとは、上述したような方法で測定した¹³ C-N MRで約20.2ppm付近に観測されるピーク強度がプロピレン単位の全メチル基に帰属されるピーク強度の0.3以上、好ましくは0.5以上、特に好ましくは0.6以上であるものをいい、0.3以上の範囲にあると、透明性、耐傷付性、耐衝撃性が良好となるため好ましい。

【0041】シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η]が、通常0.01~10d1/g、好ましくは0.05~10d1/gの範囲にあることが望ましい。該シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)の極限粘度 [η]が、前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れる。

【0042】またGPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)は4.0以下であることが好ましい。

【0043】このシンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度(Tg)が、通常-10 %以下、好ましくは-15 %以下の範囲にあることが望ましい。該シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)のガラス転移温度(Tg)が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

【0044】 このようなシンジオタクティックプロピレン・ α — オレフィン共重合体(C)の合成方法については後述する。

【0045】 <u>シンジオタクティックポリプロピレン</u> (B) およびシンジオタクティックプロピレン・αーオ レフィン共重合体(C) の合成方法

上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)およびシンジオタクティックプロピレン・ α —オレフィン共重合体(C)は、例えば下記に示すメタロセン系触媒の存在下に共重合させて得られる。

【0046】このようなメタロセン系触媒としては、

- (a)下記一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物と、(b)(b-1)上記メタロセン化合物(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成
- する化合物(以下「イオン化イオン性化合物」ともいう。)、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-3)有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系が挙げられる。
- 40 【0047】((a)メタロセン化合物)まず一般式(1)で表されるメタロセン化合物について説明する。 【0048】 【化3】

$$Cp^{1}$$
 ... (1)

【0049】式中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属を示し、好ま 50 しくはTi、ZrまたはHfである。 【0050】 Cp^1 および Cp^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、遷移金属Mex 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、 Cp^1 および Cp^2 は遷移金属Mex に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置 10 換基を有していてもよい。

【0051】 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体例としては、炭素原子数が $1\sim12$ の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基($-SO_3R^1$ (但し、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。))、ハロゲン原子、水素原子などが好ましく挙げられる。

【0052】 Z は、C、B、S、G e、S i もしくは S nを含有する基またはOであり、具体例としては、炭素原子数 $1\sim20$ 002 価の炭化水素基、炭素原子数 $1\sim20$ 002 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、-CO-、-SO-、-SO2-、 $-BR^2$ -(但し、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 $1\sim20$ の炭化水素基、炭素原子数 $1\sim20$ のハロゲン化炭化水素基である。)などが好ましく挙げられる。これらのうちでは、Z は、O、S i およびCから選択されることが好ま 30 しい。

【0053】このような一般式(1)で表されるメタロ セン化合物として具体的には、ジフェニルメチレン(シ クロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロ リド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フ ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シ クロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロ リド、イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレ ニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シ クロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロ リド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4 -エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ メチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピル インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル シリレン-ビス {1-(2.7-ジメチル-4-i-プロピルインデ ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ ン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジ ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1 -(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウ ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジ 50

10 メチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリ ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n -ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2.7-ジメチル-4-n-ヘキシ ルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ ルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシル インデニル) トジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキ シルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ チルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチ ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ ルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロ ルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメ チルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ チルシリレン-ビス {1-(2.7-ジメチル-4-トリメチルシ リレンメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、r ac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメ チルシロキシメチルインデニル)} ジルコニウムジクロ リド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4 -i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、ra c-ジ(i-プロピル)シリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロ ピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル)シリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プ ロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-メ チルフェニルシリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチ ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェ ニルシリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデ ニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリ レンビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニ ル)》ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレ ンビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジル コニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレンビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコ ニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジ ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル) } ジル コニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコ ニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2.7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) | ジルコニウム メチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-1-インデニル) } ジルコニウム -ビス {1-(トリフルオロメタンスルホナト)} 、rac-ジ メチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピル-

20

11

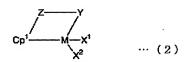
1-インデニル))ジルコニウム-ビス {1-(p-フェニルスルフィナト)}、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチル-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0054】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。

【0055】本発明では、メタロセン化合物(a)として下記一般式(2)で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。

[0056]

【化4】



【0057】式 (2) 中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmおよびRuから選ばれる遷移金属であって、YましくはTi、ZrまたはHfである。

【0058】Cp¹は、Mとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基である。さらに詳説すると、Cp¹は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0059】 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってい 30 てもよく、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体例としては、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有する炭化水素基、20個以下のケイ素原子含有するシリル基もしくは20個以下のゲルマニウム原子を含有するゲルミル基が好ましく挙げられる。

【0060】 Zは、C、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基またはOであり、好ましくはCまたはSiを含有する基またはOである。C、B、S、Ge、SiもしくはSnを含有する基としてはアルキル基、アル 40コキシ基などの置換基を有する基が挙げられ、これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。また、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0061】このような一般式(2)で表されるメタロセン化合物として具体的には、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランジルコニウムジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランジルコニウムジクロリド、ジメチル(t-50

ブチルアミド)(テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、 {(t-ブチルアミド) (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル} チタンジクロリド、 {ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン} チタンジクロリド、 {ジメチル(t-ブチルアミド) (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン} チタンジメチル、 {ジメチル(4-メチルフェニルアミド) (テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン} チタンジクロリド、 {ジメチル(t-ブチルアミド)(η^5 -シクロペンタジエニル)シリレン} チタンジクロリド、 {ブトラメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル) ジシリレン) チタンジクロリド、 (ナーブチルアミド)ジメチル(フルオレニル) シランチタンジメチルなどが挙げられる。

12

【0062】このような一般式(1)または(2)で表されるメタロセン化合物のうち、好ましいものとしては、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニルー1ーフルオレニル)ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニルー1ーフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0063】上記のようなメタロセン化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0064】また上記のようなメタロセン化合物(a)は、粒子状の担体に担持させて用いることもできる。

【0065】(担体)担体としては、無機または有機の 化合物であって、粒径が10~300μm、好ましくは 20~200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使 用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好 ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、Zr O₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, SnO₂, B aO、ThO₂などまたはこれらを含む混合物、例えば S i O2-MgO, S i O2-A 12O3, S i O2-T i $O_2 \setminus S i O_2 - V_2 O_5 \setminus S i O_2 - C r_2 O_3 \setminus S i O_2 - T$ iO₂-MgOなどを例示することができる。これらの中 でSiО₂およびA1₂О₃からなる群から選ばれた少な くとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。 【0066】なお、上記無機酸化物には少量のNa2C O_3 、 K_2 C O_3 、 C a C O_3 、 M g C O_3 、 N a_2 S O_4 、 $A1_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, Al(NO3)3、Na2O、K2O、Li2Oなどの炭酸 塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し つかえない。

【0067】このような担体はその種類および製法によ

り性状は異なるが、好ましく用いられる担体は、比表面 積が50~1000m²/g、好ましくは100~70 0 m²/gであり、細孔容積が0.3~2.5 c m³/gで あることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~ 1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して用 いられる。

【0068】さらに、担体としては、粒径が10~30 0 μ m である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体 を挙げることができる。これら有機化合物としては、エ チレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン などの炭素原子数2~14のα-オレフィンを主成分と して生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサ ン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは 共重合体、例えばポリα-オレフィン、ポリプロピレ ン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレ ン-ジビニルベンゼン共重合体などを例示することがで

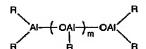
【0069】これらの粒子状担体は、単独でまたは2種 以上組み合わせて用いることができる。

【0070】次に、メタロセン系触媒を形成する成分 (b)、すなわちイオン化イオン性化合物(b-1)、有 機アルミニウムオキシ化合物(b-2)および有機アルミ ニウム化合物(b-3)について説明する。

【0071】((b-1) イオン化イオン性化合物) イオ ン化イオン性化合物は、遷移金属錯体成分(a)中の遷 移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物で あり、このようなイオン化イオン性化合物としては、ル イス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラ ン化合物を例示することができる。

【0072】ルイス酸としては、BR3(式中、Rはフ ッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換 基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子であ る。) で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオ ロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフ ェニル) ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル) ボ ロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、ト リス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-ト リル) ボロン、トリス(o-トリル) ボロン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0073】イオン性化合物としては、トリアルキル置 40 換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジ アルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム*



【0083】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル 基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチ ル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。

*塩などを挙げることができる。

(8)

10

【0074】具体的に、トリアルキル置換アンモニウム 塩としては、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フ ェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フ ェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0075】ジアルキルアンモニウム塩としては、例え ばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオ ロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテ トラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0076】さらにイオン性化合物として、トリフェニ ルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N.N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペン タフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げること もできる。

【0077】ボラン化合物としては、デカボラン(1 4)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレ ート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレ ート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ド デカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(II I) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。 【0078】カルボラン化合物としては、4-カルバノナ ボラン(14)、1.3-ジカルバノナボラン(13)、ビ ス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕 ビス (ウンデカハ イドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げら れる。

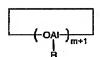
【0079】上記のようなイオン化イオン性化合物は、 30 単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。 またイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に 担持させて用いることもできる。

【0080】((b-2) 有機アルミニウムオキシ化合 物) 有機アルミニウムオキシ化合物(b-2) は、従来公 知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-7 8687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性 の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0081】従来公知のアルミノキサン(アルモキサ ン)は、具体的には、下記一般式で表される。

[0082]

【化5】



40の整数である。

【0085】ここで、アルミノキサンは式(OA1(R ^¹))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位およ [0084] mは2以上の整数であり、好ましくは5~ 50 び式(OA1(R^2)) で表されるアルキルオキシアル

ミニウム単位(ここで、R¹およびR²はRと同様の炭化 水素基であり、R¹およびR²は相異なる基を示す。)か らなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成さ れていてもよい。

【0086】なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0087】上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。また有機アルミニウムオキシ化合物は、上述した10粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0088】((b-3) 有機アルミニウム化合物) 有機アルミニウム化合物(b-3) としては、分子内に少なくとも1個のAI一炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、例えば下記一般式で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

[0089] $(R^1)_n$ A1 $(O(R^2))_n$ H_p X_q

(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なっていて もよく、炭素原子数が通常 $1\sim15$ 、好ましくは $1\sim4$ の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは 0 20 $< m \le 3$ 、nは $0 \le n < 3$ 、p は $0 \le p < 3$ 、q は $0 \le q < 3$ を満たす数であって、しかも、m+n+p+q=3である。)

(重合)シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、上記のようなメタロセン触媒の存在下に、プロピレンを単独重合するか、またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィン類とを共重合することにより得られる。

【0090】また、シンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)は、上記のような触媒の存在下に、プロピレンとプロピレン以外の炭素原子数 2 \sim 200 α ーオレフィンとを共重合することにより得られる。

【0091】(共)重合は、通常液相で行われる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。(共)重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【0092】(共) 重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物(a)の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常 $0.0005\sim1$ ミリモル、好ましくは $0.0001\sim0.5$ ミリモルの量で用 40いられる。

【0093】イオン化イオン性化合物(b-1)は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比(イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物)で、 $0.5\sim20$ 、好ましくは $1\sim10$ となるような量で用いられる。

【0094】有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)は、メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(A1)のモル比(A1/M)で、1~10000、好ましくは10~5000となるような50

量で用いられる。

【0095】また有機アルミニウム化合物(b-3)が用いられる場合には、重合容積1リットル当り、通常約0~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような量で用いられる。

16

【0096】 (共) 重合反応は、通常、温度が-20~150°C、好ましくは0~120°C、さらに好ましくは0~100°Cの範囲で、圧力が0を超えて-80kg/cm²、好ましくは0を超えて-50kg/cm²の範囲の条件下に行われる。

【0097】また反応時間((共)重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。

【0098】プロピレン、プロピレン以外のオレフィン類、プロピレン以外の炭素原子数 $2\sim200\alpha$ ーオレフィンは、前述のような特定組成のシンジオタクティックポリプロピレン(B)またはシンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお(共)重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0099】上記のようにするとシンジオタクティックポリプロピレン(B)またはシンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)は、通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、シンジオタクティックポリプロピレン(B)またはシンジオタクティックプロピレン・ α ーオレフィン共重合体(C)が得られる。

【0100】(他の触媒系)シンジオタクティックポリプロピレン(B)またはシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)を合成する際には、上記メタロセン系触媒系に代えて特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274704号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報、特開平5-17589号公報または特開平8-120127号公報に記載の触媒系を用いることもできる。

【0101】具体的には、J.A.Ewenらの文献「J.Am.Che m.Soc.,1988,110,6255-6256」に記載の触媒系を用いることもでき、また該文献に記載された化合物と異なる構造のものであっても、プロピレンの単独重合体を製造したときに、得られる重合体のシンジオタックティックペンタッド分率(A.ZambelliらMacromolecules vol 6 687 (1973).同vol 8 925(1975))が、例えば0.5以上程度の比較的タクティシティーが高い重合体を与える触媒系であれば利用でき、例えば、互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物、有機アルミニウムオキシ化合物等の助触媒とからな

る触媒系が挙げられる。

【0102】このような触媒系を構成する架橋型遷移金属化合物としては、例えば、上記文献に記載されたジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニルー1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、またはイソプロピル(シクロペンタジエニルー1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(tーブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

17

【0103】このような触媒系を用いてシンジオタクティックポリプロピレン(B) またはシンジオタクティックプロピレン・ α — オレフィン共重合体(C) を合成するには、メタロセン化合物を上記架橋型遷移金属化合物に代えること以外は、同様に(共) 重合を行えばよい。【0104】

(D) エチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体 本発明で必要に応じて用いられるエチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体 (D) は、エチレンから導かれる単位を 60~90モル%の量で、炭素原子数3~20の α ーオレフィンから導かれる単位を10~40モル%の量で含有していることが望ましい。

【0105】炭素原子数3~20の α ーオレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ナギセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、1-オクタデセン、1-ナデセン、1-エイコセン、4-メチル 30-1-ペンテンなどが挙げられる。これらの内でも、炭素原子数3~10の α ーオレフィンが好ましい。これらの α ーオレフィンは、単独で、または2種以上組み合わせて用いられる。

【0106】また、エチレン・ α ーオレフィンランダム 共重合体 (D) は、エチレンから導かれる単位および炭素原子数 $3\sim20$ の α ーオレフィンから導かれる単位の 他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0107】このような他の重合性モノマーとしては、例えばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロペキサン、ビニルノルボルナン等のビニル化合物類;酢酸ビニル等のビニルエステル類;無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体;ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等の共役ジエン類;1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-

ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペンル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられる。

【0108】エチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体(D)は、このような他の重合性モノマーから導かれる単位を、10モル%以下、好ましくは5モル%以下、10より好ましくは3モル%以下の量で含有していてもよい。

【0109】本発明で用いられるエチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体(D)は、X線回折法により測定される結晶化度が通常 40%以下、好ましくは $0\sim39$ %、さらに好ましくは $0\sim35\%$ である。

【0110】エチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体(D)としては、密度が 0.860g/cm³以上 0.895g/cm³未満、好ましくは 0.860~0.890g/cm³であって、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、190℃、荷重 2.16kg)が 0.5~30g/10分、好ましくは 1~20g/10分の範囲にある軟質エチレン・ α ーオレフィン共重合体が望ましい。

【0111】エチレン・αーオレフィンランダム共重合体(D)として具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1ーブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネンランダム共重合体、エチレン・1ーオクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらのうちでも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1ーマテンランダム共重合体、エチレン・1ーマテンランダム共重合体、エチレン・1ーオクテンランダム共重合体、エチレン・1ーオクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらのエチレン・αーオレフィンランダム共重合体は、2種以上併用してもよい。

【0112】上記のようなエチレン・αーオレフィンランダム共重合体(D)は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0113】<u>(E)無機充填剤</u>

本発明で必要に応じて用いることのできる無機充填剤 (E) としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維などが挙げられる。これらの中ではタルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクが好ましい。タルクは平均粒径が $1\sim5$ μ m、好ましくは $1\sim3$ μ mのものが望ましい。無機充填剤(E) は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。

【0114】添加剂

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物には、本発明の 目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、 帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、 防雲剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸 吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を配合することができ る。

【0115】ポリプロピレン樹脂組成物

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、上記アイソタクティックポリプロピレン(A)と、上記シンジオタクティックポリプロピレン(B)と、上記シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)と、必要に応じて、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(D)、上記無機充填剤(E)、上記添加剤とからなる。

【0116】アイソタクティックポリプロピレン(A)は、組成物全体((A)+(B)+(C)、組成物が(D)および/または(E)を含む場合はこれらも含む)に対して、30~99.8重量%、好ましくは30~95重量%、さらに好ましくは40~80重量%の量で含有されている。

【0117】シンジオタクティックポリプロピレン(B)は、組成物全体に対して、0.1~40重量%、好ましくは1~40重量%、さらに好ましくは5~35重量%の量で含有されている。

【0118】シンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体(C)は、組成物全体に対して、0.1~30重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは5~30重量%の量で含有されている。

【0119】また、シンジオタクティックポリプロピレン(B)とシンジオタクティックプロピレン・ α - オレ 30フィン共重合体(C)との重量比(B/C)が、10/90~90/10、好ましくは50/50~90/10の範囲にある。

【0120】シンジオタクティックポリプロピレン (B) およびシンジオタクティックプロピレン・ α -オレフィン共重合体 (C) との割合が上記の範囲にあると、得られるポリプロピレン樹脂組成物は、耐白化性に優れる傾向がある。

【0121】必要に応じて用いられるエチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体(D)は、組成物全体に対し 40 て、通常1~40重量%、好ましくは5~25重量%の量で含まれていてもよい。エチレン・ α ーオレフィンランダム共重合体(D)を上記のような量で含有すると、柔軟性および表面硬度、耐衝撃性、特に耐低温衝撃強度の優れた成形体を調製できる組成物が得られる。

【0122】必要に応じて用いられる無機充填剤(E)は、組成物全体に対して、通常1~30重量%、好ましくは5~20重量%の量で含まれていてもよい。無機充填剤(E)を上記のような量で含有すると、表面硬度、耐衝撃性に優れた成形体を調製できる組成物が得られ

る。

【0123】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、公 知の任意の方法を採用して製造することができ、例えば (A) アイソタクティックポリプロピレンと、(B) シ ンジオタクティックポリプロピレンと、(C)シンジオ タクティックプロピレン・αーオレフィン共重合体と、 必要に応じて(D) エチレン・α-オレフィンランダム 共重合体、(E)無機充填剤、および所望によりさらに 添加される添加剤を、ヘンシェルミキサー、V型ブレン ダー、リボンブレンダー等の混合機で混合後、押出機、 ニーダー等を用いて溶融混練することにより得られる。 【0124】(成形体)上記のような本発明に係るポリ プロピレン樹脂組成物は、従来公知のポリオレフィン用 途に広く用いることができるが、成形体としては具体的 には、押出成形、射出成形、インフレーション成形、ブ ロー成形、押出ブロー成形、射出ブロー成形、プレス成 形、真空成形、カレンダー成形、発泡成形などの公知の 熱成形方法により得られる成形体が挙げられる。

20

【0125】以下に数例挙げて成形体を説明する。

【0126】本発明に係る成形体が例えば押出成形体である場合、その形状および製品種類は特に限定されないが、例えばシート、フィルム(未延伸)、パイプ、ホース、電線被覆などが挙げられ、特にシート、フィルムなどが好ましい。

【0127】射出成形体は、従来公知の射出成形装置を 用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン樹脂組成 物を種々の形状に射出成形して製造することができる。 本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物からなる射出成 形体は耐白化性、耐衝撃性、剛性などに優れており、自 動車内装材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、 容器など幅広く用いることができる。

【0128】ブロー成形体は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、ポリプロピレン樹脂組成物をブロー成形することにより製造することができる

【0129】押出ブロー成形では、上記ポリプロピレン 樹脂組成物を樹脂温度160℃~300℃の溶融状態で ダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いで パリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込 み、樹脂温度130℃~300℃で金型に着装すること により中空成形体を製造することができる。

【0130】押出成形する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュー押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、溶融したポリプロピレン樹脂組成物を含む熱可塑性組成物をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム(未延伸)などに成形することができるまた、射出ブロー成形では、上記ポリプロピレン樹脂組成物を含む熱可塑性組成物を樹脂温度100℃~300℃でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次い

でパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 $120\% \sim 300\%$ で金型に着装することにより中空成形体を製造することができる。延伸(ブロー)倍率は、縦方向に $1.1\% \sim 1.1\%$ 8倍、横方向に $1.1\% \sim 1.1\%$ 9倍であるであることが望ましい。

[0131]

【発明の効果】本発明によれば、剛性および耐衝撃性に優れ、かつ耐白化性、耐熱性のバランスに優れた成形物を得ることができるポリプロピレン樹脂組成物が得られる。

[0132]

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさら に具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により何 等限定されるものではない。

【0133】以下、物性試験条件等を記す。

- 1. 引っ張り弾性率; JIS K6301に準拠して、 JIS 3号ダンベルを用い、スパン間:30mm、引っ張り速度:30mm/minで23℃にて測定した。 2. ヘイズ(%);厚さ1mmの試験片を用いて、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。
- 3. マルテンス硬度(1/mm); 東京衝機製のマルテンス硬度引掻硬度試験機を用いて、厚さ3mmの試験片に引っ掻き圧子20gの荷重を加え試料を引き掻いた時に生じる溝幅を測定し、その逆数を算出した。
- 4. 針侵入温度 (°C); JIS K7196 に準拠し、 厚さ2 mmの試験片を用いて、昇温速度5°C/minで 1.8 mm φの平面圧子に2 kg/cm²の圧力をか
- け、TMA曲線より、針進入温度(°C)を求めた。
- 5. 耐白化性試験

 $10cm \times 10cm \times 1mmt$ の試験片を左右対称となるように 180 ℃折り曲げ、これに半径 5cm、重さ 10kg の円筒状の重りを 1 時間乗せた後の白化の度合いを目視にて、評価した。

【0134】〇:白化無し

△:僅かに白化

×:著しく白化

- 6. 融点 (Tm) およびガラス転移温度 (Tg)
- DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をTmとする。

【0135】測定は、試料をアルミパンに詰め、100 \mathbb{C} /分で $200\mathbb{C}$ まで昇温し、 $200\mathbb{C}$ で5分間保持したのち、 $100\mathbb{C}$ /分で $-150\mathbb{C}$ まで降温し、次いで $10\mathbb{C}$ /分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0136】なおDSC測定時の吸熱ピークから、単位 重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結 晶の融解熱量70cal/gで除して求めることにより、 結晶化度(%)を求めることができる。

7. 極限粘度 [η]

135℃、デカリン中で測定した。

8. Mw/Mn

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を 用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定 した。

22

[0137]

【合成例1】 (シンジオタクティックプロピレン・エチ レン共重合体(c-1)の合成)減圧乾燥および窒素置 換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温で ヘプタンを750m1加え、続いてトリイソブチルアル 10 ミニウムの1.0ミリモル/m1 トルエン溶液をアル ミニウム原子に換算してその量が0.3ミリモルとなる ように0.3m1加え、撹拌下にプロピレンを50.7 リットル (25℃、1気圧) 装入し、昇温を開始し30 ℃に到達させた。その後、系内をエチレンで5.5 kg / c m² G となるように加圧し、公知の方法で合成した ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレ ニルジルコニウムジクロリドのヘプタン溶液(0.00 02mM/m1)を3.75m1、(トリフェニルカル ベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート) のトルエン溶液(0.002mM/m1)を2.0m1 加え、プロピレンとエチレンの共重合を開始させた。こ の時の触媒濃度は、全系に対してジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジ クロリドが0.001ミリモル/リットル、トリフェニ ルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレ ートが0.004ミリモル/リットルであった。

【0138】重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を5.5 kg/cm² Gに保持した。重合を開始して30分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強撹拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。得られた(共)重合体は、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0139】以上のようにして得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)の収量は50gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] は2.4d1/gであり、ガラス転移温度 Tg は-28℃であり、エチレン含量は24.0モル%であり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.9であった。なお、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

[0140]

【合成例2】(シンジオタクティックプロピレン・エチ

レン共重合体 (c-2) の合成)合成例 1 において、重合温度を 10° 、エチレンの圧力を4. 7 k g/c m² に変えたこと以外は、合成例 1 と同様な操作を行った。 【0141】得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体 (c-2) の収量は 37 g であり、 125° でデカリン中で測定した短限料度 [n] は 2

・エチレン共重合体(c-2)の収量は37gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、2. 3d 1/g であり、ガラス転移温度 Tg は-36 ℃であり、エチレン含量は29 モル%であり、GPC による分子量分布は2. 8 であった。なお、前述のDSC 測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

[0142]

【合成例3】(シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-3)の合成)合成例 1 において、重合温度を 10° C、エチレンの圧力を 7 k g / c m^2 、重合時間を 15分に変えたこと以外は、合成例 1 と同様な操作を行った。

【0143】得られたプロピレン・エチレン共重合体 (c-3) の収量は33gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.0d1/gであり、ガラス転移温度Tgは-54℃であり、エチレン含量は4205モル%であり、GPCによる分子量分布は2.9であった。また、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

[0144]

【合成例 4】(シンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-4)の合成)合成例 1 において、重合温度を 1 0 \mathbb{C} 、エチレンの圧力を 9 k g/c m^2 、重合時間を 1 5分に変えたこと以外は、合成例 1 と同様な操作を行った。

【0145】得られたプロピレン・エチレン共重合体の 30 収量は37gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] は 2. 6 d 1 / g であり、ガラス転移温度 T g は -69℃であり、エチレン含量は、61 モル%であり、GPCによる分子量分布は 3. 2 であった。なお、前述のDSC測定条件では融解ピークは、実質的に観測されなかった。

[0146]

【合成例5】(シンジオタクティックポリプロピレン(b-1)の合成)特開平2-274763号公報に記載の方法に従い、ジフェニルメチレン(シクロペンタジ 40エニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドおよびメチルアルミノキサンからなる触媒を用いて、水素の存在下でプロピレンの塊状重合法によりシンジオタクティックポリプロピレン(b-1)を合成した。

【0147】得られたシンジオタクティックポリプロピレン (b-1) は、メルトフローインデックスが 4.4 g /10分であり、GPCによる分子量分布が 2.3であり、C-NMRによって測定されたシンジオタクティックペンタッド分率(rrr)が 0.823であり、示差走査熱量分析で測定した Tm が 127 C であり、T

cが57℃であった。

[0148]

【実施例 1】 アイソタクティックポリプロピレン(グランドポリマー(株)製F337D、MFR=7g/10分、Tm=130℃)70重量部と上記合成例5で得られたシンジオタクチックホモポリプロピレン(b-1)18重量部と、合成例1で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)12重量部とを溶融混練してポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表1に示す。

24

[0149]

【比較例1】実施例1において、合成例1で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)に代えて、合成例4で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-4)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表1に示す。

[0150]

【実施例 2 】実施例 1 において、合成例 1 で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)に代えて、合成例 2 で得られたシンジオタクティックプロピレン・エチレン共重合体(c-2)を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして行った。この組成物を樹脂温度 2 0 0 \mathbb{C} で A S T M試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0151]

【実施例3】アイソタクティックポリプロピレン(グランドポリマー(株)製F337D、MFR=7g/10分、Tm=130℃)50重量部と、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(三井化学(株)製タフマーA4085、MFR=7g/10分、密度=0.885g/cm³)20重量部と、上記合成例5で得られたシンジオタクチックホモポリプロピレン(b-1)18重量部と、合成例1で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)12重量部とを混練してポリプロピレン樹脂組成物を得た。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物性評価を行った。結果を表1に示す。

[0152]

【実施例4】実施例3において、合成例1で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-1)に代えて、合成例2で得られたシンジオタクチックプロピレン・エチレン共重合体(c-2)を用いたこと以外は実施例3と同様にして行った。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。結果を表1に示

す。

[0153]

【比較例2】アイソタクティックポリプロピレン(グランドポリマー(株)製F337D、MFR=7g/10分、Tm=130°C)60重量部と、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(三并化学(株)製タフマーA4085、MFR=7g/10分、密度=0.885g/cm³)40重量部とを混練して熱可塑性樹脂組成物組成物を得た。この組成物を樹脂温度200°でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物*10

*性評価を行った。結果を表1に示す。

[0154]

【比較例3】実施例3において、シンジオタクティックポリプロピレン(b-1)に代えて、アイソタクティックポリプロピレンを用いたこと以外は実施例3と同様にして行った。この組成物を樹脂温度200℃でASTM試験片を射出成形し、その物性評価を行った。その物性評価を行った。結果を表1に示す。

26

[0155]

【表1】

表 1

	-	実施例1	実施例 2	実施例3	実施例 4	比較例1	比較例 2	比較例3
(A) アイソタクティックポリプロピレン	(重量部)	70	70	50	50	70	60	68
(B) シンジオタクティックポリプロピレン	(重量部)	18	18	18	18	18	-	<u> </u>
(C) シンジオタクティックプロピレン・	種類	合成例 1	合成例 2	合成例 1	合成例 2	合成例 4	_	合成例1
α-オレフィン共重合体	(重量部)	12	12	12	12	12		12
(D) エチレン・α-オレフィンランダム共重合体	(重量部)	·	<u>'</u>	20	20		40	20
引張弾性率	(MPa)	356	351	213	201	190	201	425
マルテンス硬度	(1/mm)	14	10. 9	10. 5	10. 4	7. 2	6. 8	7. 5
針入温度	(℃)	129	129	129	129	129	129	129
HAZE	(%)	51	52	40	41	92	57	95
耐白化性		0	0	0	0	×	×	×

フロントページの続き

(72)発明者 黒 岩 エ 礼

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株 式会社内 F ターム(参考) 4J002 BB054 BB12W BB12X BB14W

BB14X BB14Y BB154 DE236

DJ036 DJ046 FA086 FD016

4J028 AA01A AB01A AC01A AC09A

AC27A AC45A AC49A BAOOA

BAO1B BBOOA BBO1B BC15B

BC24B BC25B EB04 EC01

ECO2 ECO3 FAO2 GAO1 GAO4

GA12 GA14 GB07